

# Geoquímica del método cronológico Re-Os en molibdenita y su aplicación en un yacimiento de la Sierra de Paimán (La Rioja, Argentina)

Sardi, Fernando G.

INSUGEO-CONICET, Miguel Lillo 205, (4000) San Miguel de Tucumán, Argentina. fgsardi@csnat.unt.edu.ar

► **Resumen** — El presente trabajo hace referencia de las generalidades geoquímicas del método geocronológico Re-Os en molibdenita y se da a conocer una edad obtenida con este método en una pequeña mineralización del Sistema de Famatina, La Rioja, Argentina. El método geocronológico Re-Os en molibdenita permite obtener la edad de una mena u otra litología siempre que en la paragénesis se encuentre presente dicho mineral. El método requiere emplear la fórmula general de la geocronología para lo cual es necesario conocer el contenido de Re y Os en la molibdenita. Puede considerarse un método seguro por la exactitud de la edad obtenida y porque el sistema Re-Os permanece cerrado ante cualquier evento geológico deformativo y térmico post-cristalización. La mineralización hipogénica hidrotermal de Angulos del sector centro-este del Sistema de Famatina, datada recientemente por este método, ha dado una edad de 470 y 465 Ma. A base de la literatura disponible, es el primer resultado obtenido en una mena del Sistema de Famatina utilizando este método.

**Palabras clave:** método Re-Os, molibdenita, depósito hidrotermal de W, Sistema de Famatina, Argentina.

► **Abstract** — «Geochemistry of the Re-Os in molybdenite method and its application in a deposit from the Paiman range (La Rioja, Argentina)». The generalities of the Re-Os in molybdenite method are presented, together with a model age using this method in a small mineralization from the Famatina System, La Rioja province, is presented too. The Re-Os in molybdenite geochronological method allows obtaining the age of the ore-minerals or other lithologies whose paragenesis contains this mineral. The method requires using the general geochronology formula for which it is necessary to know the Re and Os contents in the molybdenite. The method can be considered reliable by the accuracy of the obtained age and because the Re-Os system remains closed during deformational and thermal event. The W-Mo hydrothermal Angulos deposit in the eastern sector of the Famatina System has an age of 470–465 Ma using the Re-Os in molybdenite method. According to the literature, this is the first result obtained in an ore-mineral in the Famatina System.

**Keywords:** Re-Os isotopes, molybdenite, Tg-hydrothermal deposit, Famatina system, Argentine.

## INTRODUCCIÓN

La geocronología es una herramienta útil que puede resolver parcial o totalmente problemas geológicos pero que de ninguna manera sustituye las observaciones de edades relativas obtenidas en el campo. Sólo complementa el trabajo geológico de campo.

El fechamiento de rocas admite dos edades posibles: una edad *relativa* y otra *absoluta*. La única manera de obtener la edad relativa de la roca es, como se apuntó en el párrafo anterior, en el campo mediante la

observación geológica. También se puede considerar como relativa, a aquella edad que se le asigna por la presencia de un fósil a las rocas sedimentarias paleontológicamente fértiles. A su vez, la edad absoluta de una roca, sólo aplicable a rocas cristalinas (ígneas y metamórficas), se refiere a la edad obtenida utilizando algún método de datación geocronológica.

Existen diversos métodos geocronológicos, citando principalmente a Ar-Ar, K-Ar, Rb-Sr, U-Pb, Sm-Nd, los cuales se aplican sobre minerales silicatos en particular o sobre rocas silicatadas de diferente naturaleza litológica tales como granitoides, metamor-

fitas, e incluso minerales o rocas alteradas hidrotermalmente. Cada uno de los métodos señalados tiene sus particularidades analíticas y también geológicas ya que algunos de ellos (sobre todo aquellos que impliquen Ar en el sistema y Rb-Sr) pueden ser disturbados por eventos deformativos y térmicos de pequeña a mediana intensidad por lo que muchas veces se dificulta obtener edades de cristalización tal como se desea.

Los diversos métodos de datación geocronológica se basan principalmente en la desintegración (o bien, pérdida de masa del núcleo) de isótopos inestables o radiactivos -llamados isótopo padre- que se transforman en un cierto tiempo en otros isótopos radiogénicos -isótopo hijo-, los cuales pueden ser estables o bien, a su vez también inestables. La desintegración radiactiva -o decaimiento- se produce a una velocidad constante y por ello, si se conocen las cantidades del isótopo padre e hijo presentes en una muestra analizada, será posible calcular el tiempo transcurrido desde el comienzo de esa desintegración.

El elemento Renio posee un isótopo radiactivo, el  $^{187}\text{Re}$  que por emisión de partículas  $\beta$ , decae a  $^{187}\text{Os}$ . El método Re-Os en molibdenita es un método esencialmente aplicable a mineralización de sulfuros en cuya paragénesis aparece molibdenita - $\text{MoS}_2$ - o mientras aparezca tal mineral en la moda de una roca ya sea ígnea o metamórfica, también es plausible la aplicación del método. Por otro lado, la molibdenita posee un comportamiento similar a la de los minerales micáceos filosilicáticos durante un metamorfismo intenso. No obstante, no se han reportado pérdidas ni movilización del Os (ni Re) de la estructura con lo que puede calcularse su edad de cristalización primaria (Stein *et al.*, 1998; 2001; Bingen y Stein, 2003).

Este trabajo representa una compilación de la bibliográfica disponible, que en ciertos casos contiene una reproducción directa de parte de ella, sobre las generalidades del método Re-Os en molibdenita, con especial énfasis a sus particularidades geoquímicas. Además se menciona la edad obtenida de

una mena hipotermal del Sistema de Famatina utilizando este método. Cabe destacar que el depósito de Angulos ha sido estudiado en detalle por el autor de la presente y ha formado parte de su tesis doctoral (Sardi, 2000). Las contribuciones incluyen estudios sobre geología regional y local, petrografía y mineralogía, inclusiones fluidas, composición química de minerales y metalogénesis (Sardi, 1996, 2003, 2005; Sardi y Rossi de Toselli, 1999; Sardi *et al.*, 2000). Pero la mineralización de Angulos carecía de estudios isotópicos hasta el presente.

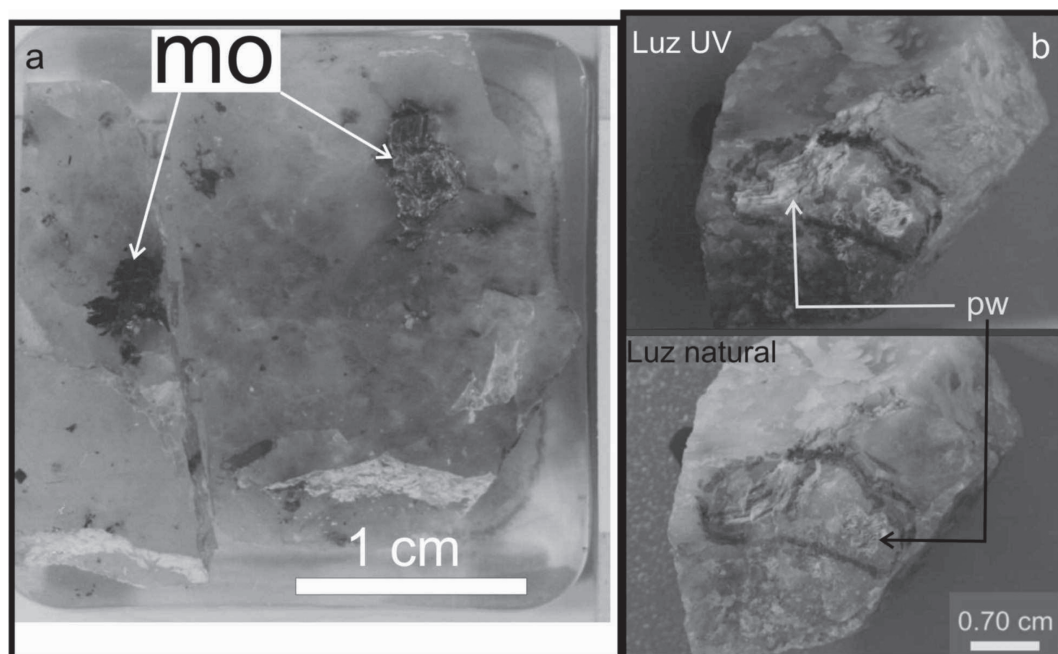
## GENERALIDADES

### EL MINERAL MOLIBDENITA

Etimológicamente, molibdenita es una palabra que deriva del griego «molybdos», que significa plomo (Anthony *et al.*, 1990).

Por lejos, la molibdenita [ $\text{MoS}_2$ ] es el mineral de molibdeno más común en la corteza terrestre y, a su vez, constituye la principal mena de molibdeno. El mineral se caracteriza por una exfoliación perfecta {0001}, de hábito laminar similar a los filosilicatos, color gris plomo y de dureza muy baja. Bajo condiciones meteóricas, comúnmente se altera a ferrimolibdenita [ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ] y también a powellita [ $\text{CaWO}_4$ ] como en el caso del yacimiento de Angulos (figura 1b), Sistema de Famatina (Sardi, 1996).

La molibdenita es un típico mineral tardío y post-magmático de la evolución magmática. Puede encontrarse como mineral accesorio en granitos, aplitas y pegmatitas (e.g., Suzuki *et al.*, 1996; Ishihara *et al.*, 2002). Puede aparecer en rocas metamórficas de contacto con silicatos de calcio (skarn). Es un mineral común en depósitos diseminados tipo «pórfitos», asociado o no con la mineralización principal de cobre (u oro). Además, es un mineral accesorio (o a veces es un mineral esencial) en depósitos hidrotermales de Sn y/o W relacionados a granitos mayormente evolucionados y especializados de acuerdo al concepto de Tischendorf (1977). Este es el caso para el yacimiento de Angulos del Sistema de Famatina (Sardi y Rossi de Toselli, 1999). La figura 1a es una imagen de un corte



**Figura 1.** a) Izquierda: corte calcográfico de una lente de cuarzo portadora de molibdenita (mo) del yacimiento de Angulos, Sistema de Famatina, La Rioja. b) Derecha: powellita (pw) procedente del mismo yacimiento, en donde se puede apreciar la forma de molibdenita (powellita, pseudomorfo de molibdenita).

calcográfico en la que se puede apreciar la molibdenita de dicho yacimiento.

La molibdenita es composicionalmente homogénea:  $\text{MoS}_2$ . Algunos elementos pueden estar contenidos en el mineral, sustituyendo diadóticamente al  $\text{Mo}^{+4}$ , tales como  $\text{W}^{+4}$  (Barkov *et al.*, 2000) y el  $\text{Re}^{+4}$ , el cual puede alcanzar concentraciones significativas de hasta 11.2 % (Kovalenker *et al.*, 1974; Bernard *et al.*, 1990); de hecho, la molibdenita es, entre los sulfuros, el mineral que concentra mayor cantidad de Re en su estructura (Hintenberger *et al.*, 1954).

Los contenidos de Re pueden estar en el orden de varios cientos de ppm, o aún en rango de porcentaje (Fleischer, 1969; Terada *et al.*, 1971; Stein *et al.*, 2001). Stein *et al.* (2003) reportan que un miembro puro de Re ( $\text{ReS}_2$ ) ha sido descrito en el volcán Kudriavyy en el Este de Rusia, y este mineral presumiblemente fue inicialmente confundido por molibdenita (Korzhinsky *et al.*, 1994). Además de esta relación isoestructural entre

$\text{MoS}_2$  y  $\text{ReS}_2$ , han sido también documentado sulfuros de Re que ocurren naturalmente en el complejo Stillwater en la forma pura de  $\text{Re}_2\text{S}_3$  (Volborth, 1985). Aún más raro, un disulfuro de Osmio, *erlichmanite* ( $\text{OsS}_2$ ), ha sido documentado en dos localidades ricas en metal platino (Snetsinger, 1971). El enlace de Os-S en la erlichmanite cúbica es estructuralmente diferente al enlace Mo-S en la molibdenita hexagonal y de aquí que la sustitución de Os en molibdenita es improbable.

Para el ejemplo de la molibdenita de Angulos, se han registrado valores comprendidos entre 0.052 y 0.3389 % de Re (tabla 1 y figura 2). En este sentido, y a base de los datos publicados de los contenidos de Re en molibdenitas de depósitos que contienen molibdeno en China, Mao *et al.* (1999) proponen que los mismos decrecen gradualmente a partir de fuentes del manto a mezclas manto-corteza, y luego a fuentes corticales.

**Resultados de los análisis % peso**

		S	Mo	Pd	Aq	W	Re	Au	total
Mo 1	1	40.4867	59.6912	0.0748	0.0294	0.0782	0.0924	0.0979	100.5506
	2	40.2433	59.3144	0.1363	0.0231	0.0875	0.106	0.0894	100
	3	39.701	59.894	0.144	0.0395	0.0104	0.0108	0.2906	100.0903
	4	40.5383	60.5187	0.1152	0.0118	0.1429	0.1002	0.0049	101.432
Mo 2	1	40.098	59.1623	0.0688	0.0585	0.1276	0.0923	0.0488	99.6563
	2	39.7985	59.8527	0.0427	--	0.0927	0.0848	0.1584	100.0298
	3	40.136	59.5789	0.1701	0.0134	0.0231	0.052	0.0227	99.9962
	4	40.2278	59.253	0.1187	--	0.0616	0.3389	--	100

**Proporciones de átomos ( $\Sigma$  átomos = 3)**

Mo 1	1	2.0071	0.9891	0.0011	0.0004	0.0007	0.0008	0.0008	2.0071
	2	2.0066	0.9886	0.0020	0.0003	0.0008	0.0009	0.0007	2.0066
	3	1.9908	1.0039	0.0022	0.0006	0.0001	0.0001	0.0024	1.9908
	4	1.9986	0.9974	0.0017	0.0002	0.0012	0.0009	0.0000	1.9986
Mo 2	1	2.0063	0.9895	0.0010	0.0009	0.0011	0.0008	0.0004	2.0063
	2	1.9941	1.0024	0.0006	0.0000	0.0008	0.0007	0.0013	1.9941
	3	2.0027	0.9937	0.0026	0.0002	0.0002	0.0004	0.0002	2.0027
	4	2.0067	0.9880	0.0018	0.0000	0.0005	0.0029	0.0000	2.0067

**Tabla 1.** Composición química de la molibdenita del yacimiento tungstífero de Angulos, La Rioja, Argentina. Mo 1 y 2 se refieren a molibdenita 1 y 2 cuya ilustración aparece en la figura 2. Nota: los análisis químicos han sido realizado en el Instituto de Mineralogía y Geología General y Aplicada de la Ludwig-Maximilians Universität München (Alemania).

**GEOQUÍMICA DEL Re y Os**

Los elementos Renio [Re] y Osmio [Os] están presentados en la tabla periódica como metales de transición ( $Z_{\text{Re}} = 75$ ;  $Z_{\text{Os}} = 76$ ) situados en el grupo 7 y 8, respectivamente. También son considerados metales de transición los elementos molibdeno [Mo] y tungsteno [W].

De acuerdo a la clasificación geoquímica de los elementos de Goldschmidt, el Re y el Os pueden ser agrupados predominantemente como elementos siderófilos y también calcófilos. A su vez, el osmio es el miembro menos abundante de los seis elementos del

grupo del platino (PGE, *platinum group elements*).

Las fases minerales portadores de Re (y Os) como elementos mayoritarios son muy raras en la naturaleza. En cambio, el Re sustituye diadóticamente al Mo en la molibdenita y la razón de ello se basa en el tamaño similar de los radios iónicos de ambos elementos (tabla 2).

Según Stein *et al.* (2003), después del transporte hidrotermal como especies molibdatos, la cristalización de la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) requiere reducción del  $\text{Mo}^{+6}$  a  $\text{Mo}^{+4}$ . Sin embargo, a diferencia del Mo, las mine-

Elemento	Ión	Radio iónico ( $\text{\AA}$ ) <sup>1</sup>	Radio iónico ( $\text{\AA}$ ) <sup>2</sup>
Molibdeno	$\text{Mo}^{+4}$	0.73	0.65
	$\text{Mo}^{+6}$	0.68	0.50
Tungsteno	$\text{W}^{+4}$	0.73	0.66
	$\text{W}^{+6}$	0.68	0.50
Renio	$\text{Re}^{+4}$	0.71	0.63
	$\text{Re}^{+7}$	0.65	0.53
Osmio	$\text{Os}^{+4}$		0.63

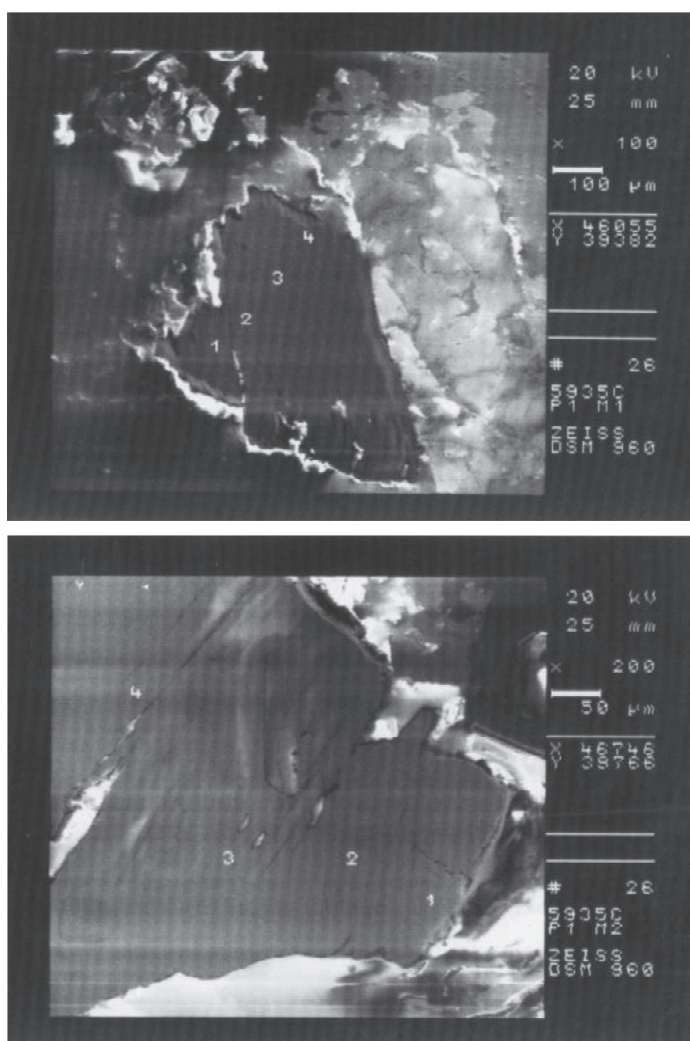
**Tabla 2.** Radios iónicos de Mo, W, Re y Os, según dos fuentes. 1: Krauskopf, 1983; Brownlow, 1996; 2: Stein *et al.* (2003) que a su vez ha sido tomado de Lide (2000), y Whittaker y Muntus (1970).

alizaciones económicas de tungsteno forman minerales de tungstato (por ejemplo scheelita  $[\text{CaWO}_4]$  y wolframita  $[(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4]$  y de esta manera, no incluye una reducción del  $\text{W}^{+6}$  de los complejos acuosos a  $\text{W}^{+4}$  para la cristalización de scheelita o wolframita.

Contrariamente, bajo condiciones oxidantes, el Re es móvil como especie óxido. Ha sido demostrado sobre un amplio rango de temperatura, una presión parcial alta de especies de óxido de Re a niveles corticales

poco profundos, aún en presencia de azufre (Brookins, 1986). Aunque el Re es altamente concentrado como sulfuro en asociación con molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), está esencialmente ausente en minerales de molibdeno oxidados (secundarios) tales como ferrimolibdita [ $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ], sugiriendo una migración preferencial como especies oxidadas con la oxidación y alteración de la molibdenita (Morachevskii and Necheava, 1960).

Xiong y Word (2000) demostraron que la solubilidad del Os se incrementa rápidamen-



**Figura 2.** Imagen microscópica de los minerales de molibdenita obtenida por el equipo de microsonda electrónica. Los puntos insertos en cada mineral indican el punto de medición y la composición de cada uno de ellos se indica en la tabla 1. Imagen Superior corresponde a Mo 1 e imagen inferior a Mo 2.



te con la concentración de Cl en fluido hidrotermal supercrítico y por consiguiente es probablemente transportado como un complejo de Cl. Sus resultados han demostrado también un marcado incremento en la solubilidad de Os con el incremento de la  $fO_2$ .

Más adelante, se analiza que el Os total presente en la molibdenita es radigénico por decaimiento del Re radiactivo. Por esta razón, se considera impropio realizar una caracterización sobre el origen de los fluidos mineralizantes a base de la composición isotópica del Os en la molibdenita.

#### CONSIDERACIONES SOBRE LA VALENCIA Y EL TAMAÑO PARA Mo, W, Re Y Os

Stein *et al.* (2003) tomaron los valores de los radios iónicos para  $Mo^{+6}$  y  $W^{+6}$  de Whittaker y Muntus (1970), y los de  $Re^{+7}$  y  $Re^{+4}$ , y  $Os^{+4}$  provienen de Lide (2000). Estos valores están expresados también en la tabla 2 precedentemente presentada, y la diferencia de los valores radica en los diferentes métodos utilizados para la medición. El contenido de este párrafo que sigue a continuación, que corresponde a una parte del trabajo de Stein *et al.* (2003), más bien discute la diferencia relativa de los radios que los valores absolutos de los mismos.

En fluidos magmáticos (temperaturas mayores de 500°C), el Mo y el W son transportados como  $H_2MoO_4$  y  $H_2WO_4$ , ácido molibdico y tungstico, respectivamente (Bernard *et al.*, 1990); entonces el Mo y el W aparecen como  $Mo^{+6}$  y  $W^{+6}$ , con un correspondiente radio iónico de 0.50 Å para ambas especies. Durante el transporte de Mo y W en una fase vapor de origen magmática como especies de molibdato y tungstato (Candela y Holland, 1984; Manning y Henderson, 1984; Wood y Samson, 2000), el Mo aparece como  $Mo^{+6}$  antes de la reducción a  $Mo^{+4}$  necesario para la inclusión en molibdenita ( $MoS_2$ ), pero el  $W^{+6}$  permanece como  $W^{+6}$ , no-reducido en scheelita ( $CaWO_4$ ) y wolframita ( $(Fe, Mn)WO_4$ ).

De particular interés son los radios iónicos para dos especies comunes de Re,  $Re^{+7}$  a 0.53 Å y  $Re^{+4}$  a 0.63 Å. El radio iónico para  $Mo^{+4}$

es 0.65 Å, muy cerca del 0.63 Å del  $Re^{+4}$ . Cantidades trazas de W son también acomodados en la estructura de la molibdenita ya que  $W^{+4}$  tiene un radio iónico de 0.66 Å.

El osmio tiene estados de oxidación en un rango de  $Os^0$  a  $Os^{+8}$ , pero en la naturaleza el estado dominante es el  $Os^{+3}$  y  $Os^{+4}$  (Morgan, 1999). El radio iónico del  $Os^{+4}$  es 0.63 Å, el cual en una primera consideración, es la carga y tamaño compatible con el espacio catiónico en la molibdenita. Sin embargo, con la reducción de los fluidos mineralizantes (por ejemplo,  $Mo^{+6}$  y  $Mo^{+7}$  reducidos a  $Mo^{+4}$ ), el  $Os^{+4}$  en el fluido es probablemente también reducido. Así, un sistema capaz de reducir Mo a partir del estado +6 o +7 a uno +4, se esperaría también una reducción simultánea del  $Os^{+3}$  u  $Os^{+4}$  a estados de oxidación más bajos. Como estados de oxidación más bajos están asociados con radio iónicos más grandes, la reducción del  $Os^{+4}$  a un estado de oxidación más bajo, generalmente a  $Os^{+3}$  o  $Os^0$ , no sólo produciría un catión Os demasiado grande en relación al sitio disponible en la molibdenita, sino que también introduciría una carga no-balanceada en el mineral. Por todo ello, la reducción de  $Os^{+4}$  a cationes más grandes y de menor carga durante la formación de sulfuros puede ser la razón primaria para una completa ausencia del Os (inicial) común en molibdenita.

#### ALCANCES DEL MÉTODO

El Re tiene dos isótopos:  $^{185}Re$  y  $^{187}Re$ . El isótopo  $^{187}Re$  decae a  $^{187}Os$  por emisión de partícula beta ( $\beta$ ) con una energía máxima de 2.3 keV (Morgan, 1999). El decaimiento del  $^{187}Re^{+4}$  produce un  $^{187}Os^{+5}$  más pequeño, el cual, si es reducido, formaría  $^{187}Os^{+4}$ . Se ha demostrado empíricamente a través de análisis de molibdenita que el Os común no entra en la estructura de la molibdenita y en consecuencia se da una relación  $^{187}Os/^{188}Os$  en un rango de decenas o cientos de miles con el tiempo (Hirt *et al.*, 1963; Morgan *et al.*, 1968). Esto permite que una muestra simple de molibdenita pueda ser datada con el método  $^{187}Re$ - $^{187}Os$  sin corrección para el  $^{187}Os$  (Stein *et al.*, 2003).

El método provee la edad de la cristalización de la molibdenita primaria y está demostrado su resistencia a eventos metamórficos y tectónicos sobreimpresos (Stein *et al.*, 1998, 2001; Bingen y Stein, 2003). Consecuentemente, el fechado Re-Os de molibdenita provee una edad máxima para la fábrica tectónica registrada en una roca y puede ser usado como un indicador del tiempo para la deformación en fajas orogénicas (Stein y Bingen, 2002).

Stein *et al.* (2003) proponen tres razones físico-químicas para la estabilidad del cronómetro  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  en molibdenita. *Primero*, la baja energía beta de decaimiento del  $^{187}\text{Re}$  puede mantener un sobreabastecimiento de electrones, en consecuencia provee un ambiente «pegajoso» para la adherencia del ión altamente cargado  $^{187}\text{Os}^{+5}$ . *Segundo*, la respuesta de la molibdenita durante la deformación produciría sitios tales como bandas kink o roturas en los cuales puede ser acumulado el  $^{187}\text{Os}$  a escala micrométrica, por lo que la estabilidad química de este elemento es altamente importante ante la deformación del mineral en un evento deformativo. *Tercero*, el Os generalmente tiene extraordinaria baja solubilidad en fases silicáticas vecinas y en soluciones acuosas típicas para muchos ambientes geológicos. Por esto último, la migración del  $^{187}\text{Os}$  hacia fases silicatos adyacentes es altamente improbable, pero en contacto con fases de sulfuros puede llevarse a cabo. De esta manera, no es prudente realizar trabajos analíticos de Re-Os sobre cualquier sulfuro en contacto o íntimamente en asociación con molibdenita.

No obstante, otros investigadores encontraron un comportamiento de inestabilidad del sistema Re-Os ante fenómenos de alteración póstumas a la precipitación de la molibdenita. De acuerdo a Suzuki *et al.* (2001), el rango amplio de edades Re-Os para molibdenitas a partir de tres localidades en el Granito Galway y depósitos hidrotermales asociados (Irlanda) puede haber sido causado por alteración post-mineralización acompañada por fraccionamiento Re-Os. Los estudios de inclusiones fluidas indican que las molibdenitas usadas en este estudio

posiblemente experimentaron alteración hidrotermal después de su depositación. Estos resultados permiten sugerir que el sistema Re-Os en molibdenita puede mostrar un comportamiento de sistema-abierto durante la exposición post-depositacional a fluidos hidrotermales, y que estos fluidos representan un evento incierto en cuanto a edad y origen. McCandless *et al.* (1993) reportaron que molibdenitas pueden ser susceptibles a la pérdida de Re a través de procesos de alteración hidrotermal a temperaturas tan bajas como 150° C, lo cual afecta significativamente el cronómetro Re-Os. Sin embargo, Frei *et al.* (1998) exponen que el sistema Re-Os en molibdenita es resistente a una alteración post-mineralización.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Dataciones exitosas por LA-ICP-MS requieren que los dominios datados retengan totalmente los isótopos padre e hijo a una escala micrométrica. Usando ambos estudios de LA-ICP-MS e ID-NTIMS (Isotope Dilution - Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry), Stein *et al.* (2003) demostraron que para molibdenita la asunción del sistema isotópico  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  cerrado, fundamental para dataciones radiométricas, no es hallada a escala micrométrica. Al contrario, un mineral separado, por ejemplo, por homogenización de cristales grandes de molibdenita, produce resultados de edades geológicamente consistentes y reproducibles. Esto conduce al concepto de una muestra de «molibdenita total», similar al concepto de «roca total», ideado para superar cualquier desacople padre-hijo por los procedimientos de la preparación de la propia muestra (Stein *et al.*, 1998, 2001).

La muestra de la mineralización del depósito de Angulos enviada oportunamente al AIRIE Program del Departamento de Geociencias de la Universidad del Estado de Colorado (USA) estaba compuesta por 8 pequeños fragmentos de cuarzo con visibles cristales de molibdenita y minerales oscuros atribuibles a wolframita. También se habían incluido pequeños cristales laminares pertenecientes

también a molibdenitas separadas manualmente a partir de una molido grueso de la veta de cuarzo. Proviene de las lentes cuarzosas mineralizadas del depósito y sus coordenadas son 28°38'4.8" S / 67°38'25.2" O.

La edad determinada sobre las muestras de molibdenita del depósito de Angulos (Sistema de Famatina) corresponde al período Ordovícico medio -470 y 465 Ma-. La edad ( $t$ ) es obtenida usando la ecuación general de la geocronología:

$$t = \left( \frac{1}{\lambda} \right) \ln \left( 1 + \frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{187}\text{Re}} \right)$$

donde  $\lambda$  es la constante de decaimiento del  ${}^{187}\text{Re}$ :  $1.666 \times 10^{-11}$  a (Smoliar *et al.*, 1996). Para usar esta ecuación, es necesario asumir que los contenidos de Os en la molibdenita son únicamente radiogénicos, sin Os inicial, lo cual ha sido demostrado en los párrafos anteriores. Además, es necesario conocer la abundancia en la naturaleza del  ${}^{187}\text{Re}$ , que según Faure (1986) es igual a  $62.602 \pm 0.016$  % del Renio total, por lo tanto podría considerarse que

$${}^{187}\text{Re} = \frac{\text{Re}^{\text{total}}}{1.59739}$$

#### OCURRENCIAS DE MOLIBDENITAS EN EL NOROESTE ARGENTINO

El mineral molibdenita en el noroeste Argentino puede ser separado en dos principales grupos, de acuerdo a la edad:

*A) Molibdenitas Paleozoicas.*— Están asociadas a depósitos hidrotermales de alta temperatura de W y/o Sn. Los depósitos tienen una morfología vetiforme y en stockwork. En su mayoría, tienen relación genética con cuerpos graníticos ácidos y evolucionados. Estos yacimientos son muy pequeños y no tienen interés económico. En algunos casos, la molibdenita puede ser un mineral de mena, mientras que en otros casos es un accesorio acompañando a la mena, la cual consiste

principalmente de wolframita, casiterita y scheelita. La paragénesis mineral de estos depósitos se completa habitualmente con pirita, arsenopirita, bismutina, ilmenita, magnetita y hematita.

Una importante excepción dentro de este grupo de molibdenitas paleozoicas es el yacimiento sedex de Aguilar, el cual tiene un origen sedimentario, sin vinculación genética con granitoides.

*B) Molibdenitas Cenozoicas.*— Están asociadas a depósitos hidrotermales de mediana y baja temperatura, algunos de ellos clasificados como epitermales. Genéticamente se relacionan al vulcanismo terciario de composición intermedia y ácida de la Orogenia Andina. La mineralización está generalmente diseminada y/o en stockwork y en la paragénesis se encuentran principalmente los componentes Cu y/o Au. Estos depósitos tienen un gran volumen y un importante interés económico. Actualmente, algunos de ellos están siendo explorados, e incluso explotados (Yacimiento Bajo La Alumbra). Como en el caso anterior, la molibdenita puede ser un mineral de mena, mientras que a veces es un mineral acompañante de la mena principal, constituida principalmente por  $\text{Au}^0$ , electrum, calcopirita, bornita, y otros sulfuros de Cu.

Molibdenitas de edad mesozoica no han sido registradas en el noroeste argentino. Durante esta época se habría desarrollado una importante cuenca sedimentaria de origen continental en esta área (a excepción en el extremo norte con límite con Bolivia donde la cuenca es marina). Las intrusiones graníticas tienen un pequeño volumen y son de composición más alcalina que los granitos paleozoicos.

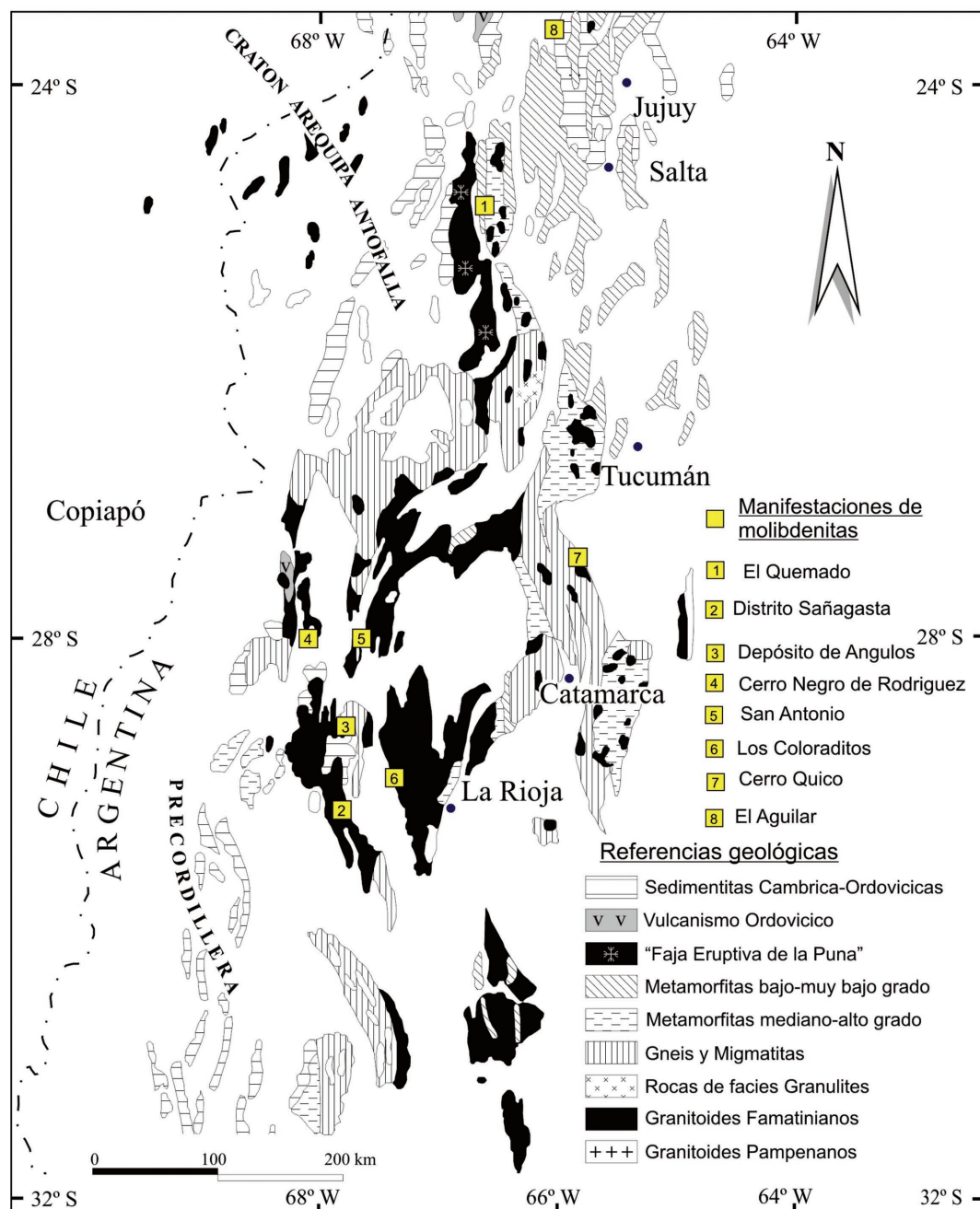
En este trabajo se expone una corta referencia del marco geológico de las ocurrencias de molibdenitas que pertenecen al grupo A (Molibdenitas Paleozoicas). La figura 3 es un mapa que muestra la distribución de los granitoides y rocas metamórficas del paleozoico en el noroeste argentino. La base del mapa ha sido obtenido de los trabajos de Rossi *et al.* (2002) y Toselli *et al.* (2002), los



cuales explican con detalle la evolución y características generales de estas rocas del basamento paleozoico. Sensos trabajos tienen una importante información sobre el esquema geológico del noroeste argentino.

#### CICLOS GEOLÓGICOS

Aceñolaza y Toselli (1981) marcaron el siguiente esquema para los ciclos geológicos del noroeste argentino: Pampeano, Famati-



**Figura 3.** Manifestaciones de molibdenitas paleozoicas en el noroeste argentino. Mapa base de la geología regional del paleozoico obtenido de Toselli *et al.* (2002).

niano, Pre-Cordillerano y Andino. El ciclo Pampeano pertenece a los procesos geológicos (tales como sedimentación, metamorfismo, magmatismo y tectonismo) llevados a cabo durante el Precámbrico superior y Cámbrico inferior; el ciclo Famatiniano a los procesos ocurridos entre el Cámbrico Superior y Carbonífero inferior; continúa el ciclo Pre-Cordillerano hasta el Jurásico inferior, mientras que el ciclo Andino incluye desde el Cretácico al Terciario/Cuaternario.

#### MARCO GEOLÓGICO DE LAS MOLIBDENITAS PALEOZOICAS

En primer lugar, se citan a los depósitos relacionados a granitoides y luego al ejemplo sedex (sedimentario-exhalativo) de edad paleozoica (Aguilar).

#### DEPÓSITOS RELACIONADOS A GRANITOIDES

1) *Distrito Pegmatítico El Quemado (Nb/Ta).*— Este distrito está localizado en la sierra de Cachi, en la provincia geológica de Puna. De acuerdo a Galliski (1999), hay unas 30 pegmatitas graníticas, tabulares, con cientos de metros de longitud y un ancho entre 4 y 30 m. La roca regional es pelitas y grawacas con un grado de metamorfismo bajo y muy bajo, hornfels, y pequeños cuerpos graníticos altamente diferenciados. Este basamento corresponde al ciclo Pampeano.

La mineralogía del distrito incluye plagioclasa, cuarzo y feldespato como minerales esenciales de las pegmatitas, y muscovita, espodumeno, turmalina, amblygonita, berilo, tantalita-columbita como minerales accesorios (Galliski, 1999). Además, Angelelli *et al.* (1983) agregan a la lista de minerales ya nombrados a la molibdenita, la cual aparece en pequeños nódulos de 1-2 cm distribuidos en la masa de cuarzo-feldespato de la pegmatita.

Se mencionan dos dataciones usando método K-Ar en muscovita, las que dieron edades de  $564 \pm 25$  Ma y  $545 \pm 15$  Ma (Galliski, 1983).

2) *Depósito wolframífero de Sañagasta ( $W \pm Mo \pm Bi \pm Cu$ ).*— Está localizado en la porción sur de la sierra homónima, en el Sistema de Famatina. Constituye el extremo sur de la faja wolframífera famatiniana definida por Sardi *et al.* (2005). El yacimiento se caracteriza por vetas que rellenan fisuras y fracturas. El depósito se relaciona genéticamente con el Granito Ñuñorco-Sañogasta, el cual es dominante en el área.

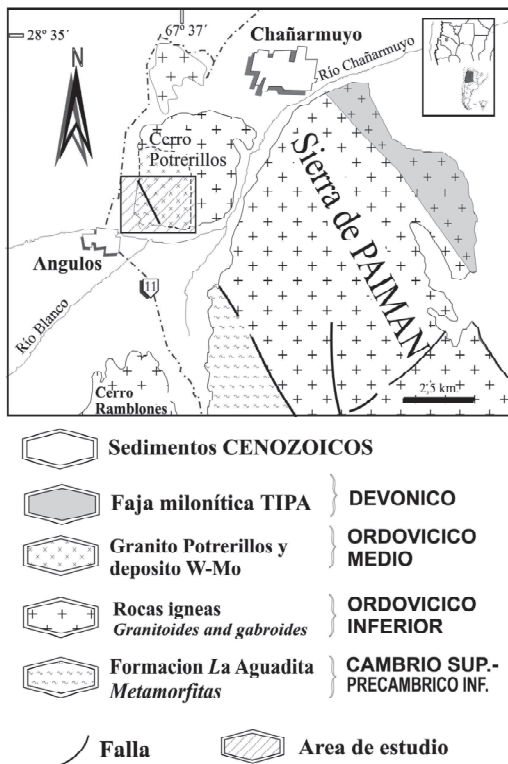
La alteración predominante es el greisen, el cual se focaliza en bandas de 3 y 5 cm en los bordes de las venas de cuarzo. El greisen está formado por cuarzo, muscovita y fluorita. En el borde de las vetas puede aparecer topacio idiomórfico de 5 cm acompañado de muscovita (Echeveste, 1999).

El principal mineral de mena de las vetas de Sañogasta es la wolframita, la cual aparece en cristales tabulares, a veces agrupada o también formando agregados radiales; la scheelita es de menor tamaño que la wolframita y aparece en forma aislada en la veta o a veces reemplazando a wolframita. Se encuentran presente en la paragénesis de este yacimiento la molibdenita, pirita, calcopirita y bismutina (Avila Zavaleta, 1969).

El granito Ñuñorco-Sañagasta es un cuerpo magmático perteneciente al ciclo Famatiniano. La edad calculada mediante la metodología SHRIMP (U/Pb-zircon) es  $484.2 \pm 4.7$  Ma (Pankhurst *et al.*, 2000; Rapela *et al.*, 1999). Loske y Miller (1996) obtienen una edad entre 463 y 471 Ma con método convencional U/Pb en zircones.

3) *Manifestación de Angulos ( $W-Mo \pm Sn$ ).*— El depósito wolframífero de Angulos está localizado en la parte centro-oriental del Sistema de Famatina. Ocupa la porción suroeste del Cerro Potrerillos, al norte de la sierra de Paimán (figura 4). Comprende el extremo norte de la faja wolframífera famatiniana definida por Sardi *et al.* (2005).

El depósito está formado por pequeñas vetas y lentes de cuarzo que rellenan cavidades (fisuras y fracturas) del Granito Potrerillos con el que tiene relación genética (Sardi, 2005). La mineralogía primaria del depósito es esencialmente wolframita, scheelita y



**Figura 4.** Mapa del sector del depósito hidrotermal de Angulos, Sistema de Famatina, La Rioja. Modificado de Sardi y Stein (2009).

molibdenita. En forma esporádica, también aparece casiterita. La muscovitización, manifestada generalmente en venillas dentro del granito y vetas de cuarzo, y la albitización que generalmente afecta al feldespato del Granito Potrerillos, son las principales alteraciones tardías o post-magmáticas encontradas en el depósito (Sardi, 2005).

De acuerdo al autor de la presente, la primera datación Re-Os en molibdenita en el Sistema de Famatina ha sido llevada a cabo en este depósito (Sardi y Stein, 2009) dando una edad de la mineralización Ordovícica medio. La edad obtenida es acorde al contexto geológico regional, ya que guarda un alto grado de contemporaneidad con el magmatismo ordovícico del ciclo Famatiniano ocurrido en el Sistema de Famatina y áreas vecinas. Dicho magmatismo ha sido fechado mediante numerosas dataciones por diferentes autores

(McBride *et al.*, 1976; González *et al.*, 1985a y b; Pérez y Kawashita, 1992; Loske y Miller, 1996). No obstante, la edad de la mineralización, que tiene una relación genética y espacial con la roca de caja granítica de acuerdo a las observaciones de Sardi (2005), no guarda relación temporal con la edad del Granito Potrerillos calculada por Pérez y Kawashita (1992) mediante el método Rb-Sr. Sardi y Stein (2009) explican en detalle el significado en el marco geológico local y regional de la edad obtenida en este depósito.

**4) Cerro Negro de Rodríguez (Cu).**— Esta unidad orográfica está ubicada en la parte norte del Sistema de Famatina. El área mineralizada está formada por vetas de cuarzo portadora de sulfuros tales como calcopirita, bornita, calcosina, covelina y pirita. Las vetas rellenan fracturas de las metapelitas del Ciclo Pampeano, muy cerca del contacto con el intrusivo granito Ñuñorco (Avila, 2004). La ganga dominante es cuarzo, acompañado por baritina y fluorita. Además, Avila (2004) señala que la mineralización metálica es producto de fluidos hidrotermales de mediana temperatura genéticamente asociados al Granito Ñuñorco, de edad Ordovícica. Previamente, Faroux (1969) habría señalado la presencia de pequeños nódulos de wolframita y molibdenita en lentes cuarzosas dentro del granito.

**5) Manifestación de San Antonio (W).**— Esta manifestación está ubicada en el flanco este de la sierra de Zapata, en la provincia geológica de Sierras Pampeanas. Consiste de varias vetas de cuarzo de muy pequeño espesor entre 0.10 y 1.00 m que rellenan fracturas del Granito San Antonio aflorante en la región. Este cuerpo presenta textura porfiroide con megacristales de feldespato potásico siendo la roca de caja las metamorfitas del Ciclo Pampeano (Avila *et al.*, 1999). De acuerdo a estos autores, las vetas de cuarzo contienen wolframita y óxidos de Fe y Cu. La alteración más importante es la silicificación y la muscovitización. En esta manifestación, Beder (1922) señala la presencia de pequeñas cantidades de molibdenita y Bi<sup>0</sup>.

Avila *et al.* (1999) atribuyen un origen hidrotermal a la mineralización asociado a fluidos magmáticos tardíos relacionados con la evolución post-tectónica de granitos de posible edad carbonífera.

6) *Los Coloraditos, sierra de Velasco (W)*.— Este pequeño depósito está ubicado en el flanco occidental de la sierra de Velasco, en la provincia geológica de Sierras Pampeanas. La litología del cerro Los Coloraditos está constituida por gneis y granitos, aplitas y pegmatitas, y venas de cuarzo sacaroides con y sin mineralización (Alderete y Peralta, 1969). Los minerales encontrados son: wolframita, magnetita, escasa molibdenita, y calcopirita. Las vetas mineralizadas contienen óxidos de Fe y W con láminas de muscovitas y prismas de turmalina. De acuerdo a la paragénesis, este depósito pertenece a una fase hidrotermal de alta temperatura.

7) *Cerro Quico (W)*.— Está ubicado en el faldeo oriental de la sierra del Aconquija (Sierras Pampeanas). De acuerdo a Avila *et al.* (1998), la manifestación consiste en vetas hidrotermales que contienen wolframita, y además, nódulos de pocos centímetros de molibdenita, la cual está alterada a ferromolibdenita y powellitita. En el área dominan las rocas metamórficas del Ciclo Pampeano, las cuales son intruidas por granitos de posible edad carbonífera.

#### DEPÓSITO SEDEX

8) *Depósito El Aguilar (Pb-Zn-Ag-Ba)*.—El Aguilar es un importante yacimiento ubicado en el faldeo oriental de la sierra del mismo nombre, en límite entre la provincia geológica de Puna y Cordillera Oriental. Los depósitos de El Aguilar y Esperanza son yacimientos estratiformes de Pb y Zn contemporáneos con la sedimentación que conforman la Formación Padrioc y Lampazar, respectivamente. Diferentes autores (por ejemplo, Sureda, 1999) le atribuyen a estos yacimientos un origen sedimentario-exhalativo o sedex. Las formaciones marinas Padrioc/Lampazar están constituidas por una secuencia

de areniscas y areniscas calcáreas, con intercalaciones pelíticas negras fosilíferas (lutitas). Los estudios paleontológicos de las rocas sedimentarias contemporáneas con el depósito mineral singenético indican una edad cámbrica tardía alta para el distrito Aguilar.

Los minerales de mena podrían estar relacionados a fuentes geotermales, exhalativas en parte, que habrían derramado fluidos metálicos densos en el fondo marino. La mena está compuesta principalmente por galena y esfalerita. También aparecen, pirita, pirrotina, calcopirita, tetraedrita-tennantita, pirargirita, alabandita, arsenopirita, magnetita, marcasita y molibdenita (Sureda, 1999).

#### CONSIDERACIONES FINALES

En conclusión, podemos decir que la datación de la molibdenita mediante el método Re-Os requiere conocer el contenido de estos elementos en el mineral. En la actualidad, puede considerarse que el análisis químico sobre el molido del mineral tiene mayor precisión y exactitud que los obtenidos a partir de microsonda electrónica.

La edad absoluta se obtiene aplicando la ecuación fundamental de la geocronología, en la cual  $\lambda$ , que es la constante de desintegración del isótopo radiactivo  $^{187}\text{Re}$ , es igual a  $1.666 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ , tomada de Smoliar *et al.* (1996). Las concentraciones de los elementos hijo y padre son requeridas por la ecuación a fin del cálculo. El contenido total del elemento hijo, en este caso, osmio, es completamente de origen radiogénico, ya que el Os común (inicial) está ausente debido a que la carga y radio iónico que el Os tendría en el momento de la formación del mineral bajo un ambiente reducido son ampliamente desfavorables para su entrapamiento en la estructura cristalina. Asimismo, a pesar que los mecanismos involucrados requieren de mayores estudios, se ha verificado una total retención de  $^{187}\text{Os}$  en la molibdenita, aún en procesos de deformación y recristalización sobreimpuesta.

Por otra parte, la concentración el elemento padre  $^{187}\text{Re}$  necesaria en la ecuación fundamental, se obtiene a partir de su abundancia natural de este isótopo, que es el 62,602 % de Renio total según Faure (1986).

#### AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a los directores de proyectos de investigación (CIUNT), Dres. Juana Rossi y Alejandro Toselli, que permitieron los trabajos de campo en el yacimiento Angulos (La Rioja); al Dr. Hubert Miller de la Universidad de Munich donde se realizaron los análisis químicos; y a la Dra. Holly Stein que ha facilitado el análisis geoquímico en AIRIE Program (Colorado State University, USA) de la molibdenita de Angulos mediante método Re-Os.

#### REFERENCIAS

- Aceñolaza, F. y Toselli, A. 1981. Geología del Noroeste Argentino. Public. Especial Fac. Cienc. Nat. Universidad Nacional de Tucumán., N° 1287; 212 pag. Tucumán.
- Angelelli, V., Brodtkorb, M., Gordillo, C. y Gay, H. 1983. Las especies minerales de la República Argentina. Publicación especial, Servicio Minero Nacional, Subsecretaría de Minería. Buenos Aires. 528 pp.
- Anthony, J., Bideaux, R., Bladh, K. y Nichols, M. 1990. Handbook of Mineralogy, volume I: elements, sulfides, sulfosalts. Mineral data Publishing. Tucson, Arizona.
- Alderete, M. y Peralta, E. 1969. Informe preliminar de Mina La Independencia, departamento Chilecito, provincia de La Rioja. Dirección Nacional de Geología y Minería, Plan Cordillera Norte. La Rioja. 9 pp. Inédito.
- Avila, J., Fogliata, A., Gianfrancisco, M., Lazarte, E., Lutz, M. y Ruiz, D. 1998. Recursos Mineros. En: Gianfrancisco, M., Puchulu, M., Durango de Cabrera, J. y Aceñolaza, G. (Eds.). Geología de Tucumán. Publicación Especial Colegio Graduados Ciencias Geológicas Tucumán: 179-190.
- Avila, J., Lazarte, E., Gianfrancisco, M. y Fogliata, A. 1999. Metalogénesis de wolframio y estaño de Catamarca. En: Zappettini, E. (Ed.). Recursos Minerales de la República Argentina. Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Buenos Aires. Anales 35: 563-573.
- Avila, J. C. 2004. Reseña geológica minera del cerro Negro de Rodríguez, provincia de Catamarca. En: Aceñolaza, F., Aceñolaza, G., Hünicken, M., Rossi, J. y Toselli, A. Simposio Bodenbender, INSUGEO. Serie de Correlación Geológica, 19: 95-102.
- Avila Zavaleta, F., 1969. Estudio geológico-económico, distrito wolfrámico Sañogasta, Vichigasta, dpto. Chilecito, provincia de La Rioja. Plan La Rioja, DNGM. Inédito.
- Barkov, A., Martin, R., Poirier, G. y Men'Shikov, Y. 2000. Zoned Tungstenoan molybdenite from a fenitized megaxenolith in the Khibina alkaline complex, Kola peninsula, Russia. The Canadian Mineralogist, Volumen 38: 1377-1385.
- Beder, R. 1922. Informe sobre estudios geológicos-económicos en la provincia de Catamarca. Dirección General de Minería, Geología e Hidrogeología. Buenos Aires. Boletín N° 31.
- Bernard, A., Symonds, R. B. y Rose W. I. 1990. Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature magmatic fluids. Applied Geochemistry, 5: 317-326.
- Bingen, B. y Stein, H. 2003. Molybdenite Re-Os dating of biotite dehydration melting in the Rogaland high-temperature granulites, S Norway. Earth and Planetary Science Letters, 208, 181-195.
- Brookins, D. G. 1986. Rhenium as analog for fissiogenic technetium: Eh-pH digram (25°C, 1 bar) constraints. Applied Geochemistry, 1: 513-517.
- Brownlow, A. 1996. Geochemistry. Second Edition. Prentice Hall, 580pp.
- Candela P. A. y Holland H. D. 1984. The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48: 373-380.
- Echeveste, H. 1999. Distrito wolfrámico Sierra de Sañogasta, La Rioja. En: Zappettini, E. (Ed.). Recursos Minerales de la República Argentina. Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Anales 35: 437-442. Buenos Aires.
- Faroux, R. 1969. Prospección geoquímica-panorámica y ajuste geológico, Cerro Negro de Rodríguez, extremo septentrional sierra de Famatina. Plan La Rioja, Dirección Nacional de Geología y Minería. Inédito.
- Faure, G. 1986. Principles of Isotope Geology. Second edition. John Wiley & Sons.
- Fleischer, M. 1969. The geochemistry of rhenium, with reference to the occurrence in molybdenite. Economic Geology, 54: 1406-1413.
- Frei, R., Nagler, T. F., Schonberg, R., Kramers, J. D., 1998. Re-Os, Sm-Nd, U-Pb, and stepwise lead leaching isotope systematics in shear-zone hosted gold mineralization: Genetic tracing and age constraints of crustal hydrothermal activity. Geochimica et Cosmochimica Acta 62, 1925-1936.
- Galliski, M. 1983. Distrito Minero El Quemado, departamento La Poma y Cachi, provincia de Salta. I: El basamento del tramo septentrional de la Sierra de Cachi. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 38 (2): 209-224.



- Galliski, M. 1999. Distrito pegmatítico El Quemado, Salta. En: Zappettini, E. (Ed.). Recursos Minerales de la República Argentina. Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Buenos Aires. Anales 35: 347-350.
- Gonzalez, R., Cabrera, M., Bortolotti, P., Cuenya, M., Omil, D., Moyano, R. y Ojeda, J., 1985a. La actividad eruptiva de las Sierras Pampeanas: esquematización geográfica y temporal. *Acta Geológica Lilloana*, 16 (2): 289-318.
- Gonzalez, R., Omil, M. y Ruiz, D., 1985b. Observaciones y edades Potasio-Argón de formaciones de la Sierra de Paimán, Provincia de La Rioja. *Acta Geológica Lilloana* 16 (2): 281-287.
- Hintenberger, W., Herr, W. y Voshage, H. 1954. Radiogenic osmium from rhenium-containing molybdenite. *Phy. Rev.*, 95: 1690-1694.
- Hirt B., Herr W. y Hoffmeister, W. 1963. Age determinations by the rhenium-osmium method. In *Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting*, International Atomic Energy Agency, Vienna. pp.: 35-43.
- Ishihara, S., Stein, H. y Tanaka, R. 2002. Re-Os age of molybdenite from the Busetsu two-mica granite, central Japan. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, volumen 53(5/6): 479-482.
- Krauskopf, K. 1983. *Introduction to geochemistry*. McGraw-Hill International Book Company, 617pp.
- Korzhinsky M. A., Tkachenko S. I., Shmulovich K. I., Taran Y. A., y Steinberg G. S. 1994. Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavyy volcano. *Nature*, 369: 51-52.
- Kovalenker, V. A., Laputina, I. y Vyal'sov, L. 1974. Rhenium-rich molybdenite from the Talnakh copper-nickel deposit (Noril'sk region). *Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. Sect.* 217, 104-106.
- Lide D. R. (ed.). 2000. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 81st ed. CRC Press.
- Loske, W. y Miller, H., 1996. Sistemática U-Pb de circones del granito Ñuñorco-Sañogasta. En: Aceñolaza, F. G., Miller, H. y Toselli, A. J. (eds.). *Geología del Sistema de Famatina*. Münchner Geologische Hefte, München, Alemania. 19 (Reihe A): 221-227.
- Mao, J., Zhang, Z., Zhang, Z., Du, A. 1999. Re-Os isotopic dating of molybdenites in the Xiaoliugou W (Mo) deposit in the northern Qilian mountains and its geological significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (11/12), 1815-1818.
- Manning A. C. y Henderson P. 1984. The behavior of tungsten in granitic melt-vapour systems. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 86: 286-293.
- McBride, S., Caelles, J., Clark, A., Farrar, E. 1976. Palaeozoic radiometric age provinces in the Andean basement, latitudes 25°-30°. *Earth and Planetary Science Letters*, 29, 373-383.
- McCandless T. E., Ruiz J., y Campbell A. R. 1993. Rhenium behavior in molybdenite in hypogene and near-surface environments: Implications for Re-Os geochronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 889-905.
- Morachevskii, D. E. y Nechaeva, A. A. 1960. Characteristics of migration of rhenium from molybdenites. *Geochemistry*, 6: 649-651.
- Morgan J. W. 1999. Osmium. En: Marshall, C. P. y Fairbridge, R. *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic. pp.: 461-462.
- Morgan J. W., Lovering J. F. y Ford R. J. 1968. Rhenium and non-radiogenic osmium in Australian molybdenites and other sulphide minerals by neutron activation analysis. *Journal of Geology Soc. Austr.* 15: 189-194.
- Pankhurst, R. J., Rapela, C. y Fanning, C. 2000. Age and origin of coeval TTG, I- and S-type granites in the Famatinian belt of NW Argentina. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 91: 151-168.
- Pérez, W. y Kawashita, K. 1992. K/Ar and Rb/Sr geochronology of igneous rocks from the Sierra de Paimán, northwestern Argentina. *Journal South American Earth Science*, 5: 251-264.
- Rapela, C. W., Pankhurst, R., Dalhquist, J. and Fanning, C. 1999. U-Pb SHRIMP ages of famatinian granites: New constraints on the timing, origin and tectonic setting of I- and S-type magmas in the sialic arc. *South American Symposium on isotope geology*. Córdoba, Argentina. *Actas II*: 264-267.
- Rossi, J. N., Willner, A. and Toselli, A. 2002. Ordovician Metamorphism of the Sierras Pampeanas, Sistema de Famatina and Cordillera Oriental, Northwestern Argentina. En: Aceñolaza, F. (Ed.). *Aspects of the Ordovician System in Argentina*. INSUGEO, Serie Correlación Geológica N° 16: 225-242.
- Sardi, F. 1996. Estudio Geológico y mineralógico preliminar del Yacimiento wolframífero de Badillo, Sistema de Famatina, La Rioja. XIII Congreso Geológico Argentino y III Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Buenos Aires, *Actas III*: 173-179.
- Sardi, F. 2000. Geología y geoquímica de los yacimientos de wolframio ubicados en la región centro-oriental del Sistema de Famatina. Interpretación genética. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Naturales e Inst. Miguel Lillo, UNT. Inédito.
- Sardi, F. G. 2003. Composición química de la betafita, ilmenita, rutilo y rabdofano del yacimiento W-Mo «Badillo», Angulos, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 58 (3): 383-390.
- Sardi, F., Mas, G. y Bengoechea, L. 2000. Petrografía y termometría de las inclusiones fluidas de la Manifestación wolframífera de Angulos, Sistema de FaMatina (La Rioja, Argentina). *Boletín Geológico y Minero, Madrid*, Volumen 111 (1): 53-66.
- Sardi, F. G. 2005. Geología y metalogénesis de los yacimientos de wolframio del sector centro-este del Sistema de Famatina, La Rioja, Argentina. *Revista Geológica de Chile*, Volumen 32 (1): 3-

- 18.
- Sardi, F. y Rossi de Toselli, J. 1999. Caracteres petrográficos del stock granítico de Potrerillos y su depósito de W-Mo-Sn asociado, Sistema de Famatina, La Rioja, Argentinam. Zentralblatt für Geologie und Paläontologie Teil I. Stuttgart, Heft 7/8: 883-894.
- Sardi, F. y Stein, H. 2009. Molybdenite Re-Os age in Angulos W-Mo mineralization from Paimán range, NW Argentina. INSUGEO-CONICET (Tucumán), 21 pp. *Inédito*.
- Sardi, F., Toselli, A. y Marcos, O. 2005. Depósitos minerales y mineralogénesis del ciclo famatiniano de la provincia de La Rioja. En: Dalhquist, J., Baldo, E. y Alasino, P. Geología de la provincia La Rioja (precámbrico-paleozoico inferior). Asociación Geológica Argentina, Serie D: Publicación especial N° 8: 157-167.
- Smoliar, M. I., Walker, R. J. y Morgan, J. W. 1996. Re-Os isotope constraints on the age of group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites. *Science*, 271: 1099-1102.
- Snetsinger K. G. 1971. Erlichmanite (OsS<sub>2</sub>), a new mineral. *American Mineralogical*, 56: 1501-1506.
- Stein, H. y Bingen, B. 2002. 1.05-1.01 Ga Sveco-norwegian metamorphism and deformation of the supracrustal sequence at Sæsvatn, South Norway: Re-Os dating of Cu-Mo mineral occurrences. In: Blundell, D., Neubauer, F., von Quadt, A. (Eds.), *The Timing and Location of Major Ore Deposits in an Evolving Orogen*. Geological Society, London, Special Publications, 204: 319-335.
- Stein, H. J., Markey, R. J., Morgan, J. W., Du, A., Sun, Y. 1997. Highly precise and accurate Re-Os ages for molybdenite from the East Qinling molybdenum belt, Shaanxi Province, China. *Economic Geology*, 92: 827-835.
- Stein, H., Markey, R., Morgan, J., Hannah, J., Scherstén, A. 2001. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works. *Terra Nova*, 13: 479-486.
- Stein, H., Scherst, A., Hannah, J., Markey, R. 2003. Subgrain-scale decoupling of Re and <sup>187</sup>Os and assessment of laser ablation ICP-MS spot dating in molybdenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (19): 3673-3686.
- Stein, H., Sundblad, K., Markey, R., Morgan, J., Motuza, G. 1998. Re-Os ages for Archean molybdenite and pyrite, Kuitila-Kivisuo, Finland and Proterozoic molybdenite, Kabeliai, Lithuania: testing the chronometer in a metamorphic and metasomatic setting. *Mineralium Deposita* 33: 329-345.
- Sureda, R. 1999. Los yacimientos sedes de Plomo y Zinc en la sierra de Aguilar, Jujuy. En: Zappettini, E. (Ed.). *Recursos Minerales de la República Argentina*. Instituto de Geología y Recursos Minerales SEGEMAR, Buenos Aires. *Anales* 35: 459-485.
- Suzuki, K., Feel, M. y O'Reilly, C. 2001. Disturbance of the Re-Os chronometer of molybdenites from the late-Caledonian Galway Granite, Ireland, by hydrothermal fluid circulation. *Geochemical Journal*, volumen 35: 29-35.
- Suzuki, K., Shimizu, H. y Masuda, A. 1996. Re-Os dating of molybdenites from ore deposits in Japan: Implication for the closure temperature of the Re-Os system for molybdenite and the cooling history of molybdenum ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volumen 60 (16): 3151-3159.
- Terada K., Osaki S., Ishihara S., y Kiba T. 1971. Distribution of rhenium in molybdenites. *Geochemical Journal*, 4: 123-141.
- Tischendorf, G. 1977. Geochemical and petrographic characteristics of silicic magmatic rocks associated with rare-element mineralization. *Metallization Associated with Acid Magmatism (MAWAM)*, volumen 2: 41-96.
- Toselli, A., Sial, A. y Rossi, J. N. 2002. Ordovician Magmatism of the Sierras Pampeanas, Sistema de Famatina and Cordillera Oriental, NW of Argentina. In: Aceñolaza, F. (Ed.). *Aspects of the Ordovician System in Argentina*. INSUGEO, Serie Correlación Geológica N° 16: 313-326.
- Volborth A. 1985. Informal description of Pt ore, Stillwater complex, Montana. *Geotimes*, 30, 1.
- Whittaker, E. J. W. y Muntus R. 1970. Ionic radii for use in geochemistry. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 34:945-956.
- Wood, S. A. y Samson I. M. 2000. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and mNaCl. *Economic Geology*, 95: 143-182.
- Xiong, Y. y Wood S. A. 1999. Experimental determination of the solubility of ReO<sub>2</sub> and the dominant oxidation state of rhenium in hydrothermal solutions. *Chemical Geology* 158: 245-256.